

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011564 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 133/00,
133/26, C08F 220/06, 220/56

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009526

(22) 国際出願日: 2003年7月28日 (28.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-222343 2002年7月31日 (31.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 裕吾 (HASEGAWA,Yugo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

村上 司 (MURAKAMI,Tsukasa) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 浅見 啓一 (ASAMI,Kelichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:
— USのみのための発明者である旨の申立て(規則4.17(iv))

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: (METH)ACRYLIC COPOLYMER RESIN AND COATING FILM THEREOF

(54) 発明の名称: (メタ)アクリル系共重合体樹脂及びそれからなる塗膜

WO 2004/011564 A1

(57) Abstract: A coating resin that is thermoplastic, exhibits good appearance, solvent resistance and adherence and is excellent in abrasion resistance; and a coating liquid or coating film thereof. In particular, a (meth)acrylic copolymer resin (A) produced by radical polymerization of 4 to 50 mass% of (meth)acrylic acid (a-1), 0.5 to 17 mass% of (meth)acrylamide (a-2) and 35 to 95.5 mass% of a compound having reactive unsaturated bond other than the compounds (a-1)(a-2). With respect to the coating film produced therefrom, both the glass transition temperature Tg1 measured by means of a rigid-body pendulum type viscoelasticity measuring instrument and the glass transition temperature Tg2 measured by means of a differential scanning calorimeter (DSC) are 110°C or higher. The coating film is an abrasion resistant film whose abrasion resistance measured in accordance with the Taber abrasion testing method is 80 rotations or greater.

(57) 要約: 熱可塑性塗料用樹脂で外観、耐溶剤性、密着性が良好であり、高耐摩耗性に優れた塗料用樹脂およびその塗液・塗膜を提供する。(a-1)(メタ)アクリル酸4~50質量%、(a-2)(メタ)アクリル酸アミド0.5~17質量%、(b)(a-1)(a-2)以外の反応性不飽和結合を含有する化合物35~95.5質量%をラジカル重合してなる(A)(メタ)アクリル系共重合体樹脂である。これから得られた塗膜は、剛体振り子型粘弾性測定装置にて測定したガラス転移温度Tg1および示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度Tg2が110°C以上で、テーパー摩耗試験法で測定した耐摩耗性が80回以上である耐摩耗性塗膜である。

明細書

(メタ) アクリル系共重合体樹脂及びそれからなる塗膜

5

技術分野

本発明の(メタ)アクリル系共重合体樹脂およびそれからなる塗膜は、車両、自動車部品、家電、機器他等の金属・プラスチック素材に対して塗装・乾燥された塗膜が、外観、耐溶剤性、密着性が良好であり、耐摩耗性に優れた塗料用樹脂およびそれからなる塗膜に関するものである。

10

背景技術

車両、自動車部品、家電、機器他等の金属・プラスチック素材の傷つきや摩耗を防ぐため、それらの素材に塗膜を被覆、形成させ傷つきや摩耗に対する耐久性を向上させる方法が提案されている。こういった素材の傷つきや摩耗防止を目的とした塗膜形成方法としては架橋型と非架橋型である熱可塑性樹脂に分類できるが、多くは摩耗性能面から前者の架橋型である。架橋型としてはUV、EB照射によるもの(特開平10-17689)や熱エネルギー(特開平11-181334)によるもの、又、室温でのイソシアネートとの反応(特開平-11-181334、2000-144049)により樹脂や硬化剤と架橋する方法が提案されている。しかし、これらは新たなUV、EB設備が必要となったり、架橋反応のために多くの熱エネルギーが必要であったり、乾燥時間に数時間が必要であることが多い。又、架橋塗膜であるために廃棄の際の処理問題や、リサイクル等が困難である。

こういった架橋型の問題点や、塗膜形成のための乾燥条件として素材に対応させるため低温乾燥型で非架橋の熱可塑性樹脂による塗膜が望まれ提案されている(特開平7-156567)が十分な摩耗性などの性能が発現できていない。

発明の開示

本発明者は、熱可塑性塗料用樹脂、特に(メタ)アクリル系共重合体樹脂から

なる塗膜(あるいはフィルム)「以下、塗膜と称する」について、外観、耐溶剤性、密着性が良好であり耐摩耗性に優れた塗膜を提供することである。

本発明は、以下の構成からなる。

1. (A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂からなる塗膜であって、剛体振り子型粘弾性測定装置で測定したガラス転移温度 ($T_g 1$) および示差走査型熱量計 (D S C) で測定したガラス転移温度 ($T_g 2$) が 110°C 以上、テーパー磨耗試験法で測定した耐摩耗性が 80 回以上である耐摩耗性塗膜。
- 5 2. 剛体振り子型粘弾性測定装置で測定したガラス転移温度 ($T_g 1$) および示差走査型熱量計 (D S C) で測定したガラス転移温度 ($T_g 2$) と、塗膜を構成するモノマー組成から計算されるガラス転移温度 ($T_g 3$) の差が 30°C 以上である上記 1 記載の塗膜。
- 10 3. 計算上のガラス転移温度 ($T_g 3$) が $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である (A) (メタ) アクリル系共重合体。
- 15 4. (a-1) (メタ) アクリル酸 4 ~ 50 質量%、(a-2) (メタ) アクリル酸アミド 0.5 ~ 17 質量%、(b) (a-1) (a-2) 以外の反応性不飽和結合を含有する化合物 35 ~ 95.5 質量% をラジカル重合し、重量平均分子量 (M_w) が 2 万以上である (A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂。
5. 上記 4 記載の樹脂を (B) 有機溶剤に溶解してなる塗液。

である。

20

発明を実施するための最良の形態

本発明の目的は、熱可塑性塗料用樹脂において、外観、耐溶剤性、密着性が良好であり、高耐摩耗性に優れた塗料用樹脂組及びそれからなる塗液・塗膜を提供することである。

25 本発明者は、(メタ) アクリル系共重合体樹脂に関して、アプレッシブ磨耗に着目し、塗膜の耐摩耗性向上について検討した。(メタ) アクリル系共重合体樹脂のガラス転移温度即ち、剛体振り子型粘弾性測定装置で測定したガラス転移温度 ($T_g 1$) および示差走査型熱量計 (D S C) で測定したガラス転移温度 ($T_g 2$)、塗膜を構成するモノマー組成から計算されるガラス転移温度 ($T_g 3$) に着

眼した。銳意検討した結果、剛体振り子型粘弾性測定装置および示差走査型熱量計（DSC）で測定したガラス転移温度（Tg1、Tg2）が110℃以上であればテープ摩耗試験法で測定した耐磨耗性が80回以上である耐磨耗性塗膜が得られることを見出しさるに、剛体振り子型粘弾性測定装置および示差走査型熱量計（DSC）で測定したガラス転移温度（Tg1、Tg2）と、塗膜を構成するモノマー組成から計算されるガラス転移温度（Tg3）の差が30℃以上である（メタ）アクリル系の共重合体樹脂は、外観、耐溶剤性、密着性が良好であり耐磨耗性に優れた塗膜であることを見いだし本発明に到達した。

塗膜

10 本発明において塗膜の剛体振り子型粘弾性測定装置および示差走査型熱量計（DSC）で測定したガラス転移温度（Tg1、Tg2）は、110～250℃であるが、好ましくは120～250℃の範囲であり、更に好ましくは130～250℃の範囲である。110℃未満では塗膜形成後の硬度、耐磨耗性が不十分となり、250℃を超えると硬く脆くなり硬度摩耗性が不十分となる。

15 本発明において塗膜のテープ摩耗試験法で測定した耐磨耗性は80回以上であるが、好ましくは200回以上である。

さらに、塗膜の剛体振り子型粘弾性測定装置および示差走査型熱量計（DSC）で測定したガラス転移温度（Tg1、Tg2）と、塗膜を構成するモノマー組成から計算されるガラス転移温度（Tg3）の差が30℃以上である。30℃以下20 あると耐磨耗性が十分発現しない。

(A) (メタ)アクリル系共重合体酸の計算上のガラス転移温度（Tg3）は（50～140）℃である、好ましくは75～140℃、更に好ましくは100℃～140℃である。50℃未満であると十分な耐摩擦性が発現しない。140℃を超えると塗膜が硬く脆くなつてかえって耐摩擦性は低下する。

25 本発明の1.に記載した剛体振り子型粘弾性測定装置で測定したガラス転移温度（Tg1）は、DDV-OPA III；エーアンドジー社製の測定装置を用いた。その測定は、塗膜作成方法に従つて作成された塗膜板を、25℃の恒温室で塗膜を5℃／分で昇温し、6mmパイプ型振り子を固有周期0.6秒で振動させた時の温度に対する周期変化を測定し、そのときの周期変化の変化率を求め、その変曲点を

剛体振り子型粘弾性測定法によるガラス転移温度 T_g1 とした。

本発明の 1. に記載した示差走査型熱量計 (D S C) で測定したガラス転移温度 T_g2 は、D S C - 6 0 A ; 島津社製の測定装置を用いた。その測定は、サンプル 1 0 m g を正確にはかりとり、前処理として 2 5 °C より 3 0 °C / 分にて 2 5 5 °C まで昇温し、2 5 0 °C より 1 0 °C / 分で 2 5 °C まで冷却する。当該前処理後サンプルを、標準サンプルとしてアルミナを用い 1 0 °C / 分にて昇温し、その時の熱変化ピークをガラス転移温度 T_g2 とした。

本発明の 1. に記載したテーパー摩耗試験は摩耗試験法 (J I S K 5 6 0 0 - 5 - 9) (I S O 7 7 8 4 - 2 : 1 9 9 7) に従って測定した。その測定方法 10 は、摩耗輪法 (C S 1 0 F, 荷重 5 0 0 g) にて摩耗試験を行い目視で塗膜が削り取られたり、塗膜が基材から脱落する等変化が起こるまでの回転数を読み取った。

本発明の 2. に記載した塗膜を構成するモノマー組成から計算されるガラス転移温度 T_g3 は、公知の方法フォックス (F o x) の式により求めることができる。フォックスの式とは、共重合体を形成する個々の単量体について、その単量体の単独重合体の T_g に基づいて、共重合体の T_g を算出するためのものであり、その詳細は、ブルテン・オブ・ザ・アメリカン・フィジカル・ソサエティー、シリーズ 2 (B u l l e t i n o f t h e A m e r i c a n P h y s i c a l S o c i e t y, S e r i e s 2) 1 卷・3 号・1 2 3 項 (1 9 5 6 年) に記載 15 されている。フォックスの式による共重合体の T_g を算出するための基礎となる各種反応性不飽和結合を有する化合物についての T_g は、例えば、新高分子文庫・第 7 卷・塗料用合成樹脂入門 (北岡協三著、高分子刊行会、京都、1 9 7 4 年) 20 1 6 8 ~ 1 6 9 項の表 1 0 - 2 (塗料用アクリル樹脂の主な原料単量体) に記載されている数値を用いることができる。

25 塗膜厚としては、通常 1 ~ 5 0 μ m 好ましくは 1 ~ 2 0 μ m 更に好ましくは 1 ~ 1 0 μ m の範囲が好ましい。

(A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂

ここで、(A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂について説明をする。

(A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂は、(a-1) (メタ) アクリル酸、(a-2) (メタ) アクリル酸アミド、(b) (a-1) (a-2) 以外の反応性不飽和結合を含有する化合物からなる組成物をラジカル重合して得られる共重合体樹脂であり、その割合は、(a-1) / (a-2) / (b) = 4~50 / 0.5~17 / 5 35~95.5 質量%である。ここで、(a-1)、(a-2)、(b) の合計量は100質量%である（以下同じ）。好ましくは、(a-1) / (a-2) / (b) = 10~40 / 3~13 / 47~87 質量%である。更に好ましくは、(a-1) / (a-2) / (b) = 20~30 / 5~10 / 60~75 質量%である。

(a-1) (メタ) アクリル酸が4質量%未満であると塗膜の耐摩耗性が悪くなる。一方、50質量%を超えると塗膜が硬く脆くなり、目標とする耐摩耗性が得られない。(a-2) (メタ) アクリル酸アミドが0.5質量%未満であると塗膜の耐摩耗性が悪くなる。一方、17質量%を超えると塗膜が硬く脆くなり、目標とする耐摩耗性が得られない。(b) (a-1) (a-2) 以外の反応性不飽和結合を含有する化合物が35質量%未満であると塗膜の成膜性が悪くなり作成した塗膜に欠陥を生ずる。一方、95.5質量%を超えると樹脂が柔らかくなりすぎて耐摩耗性が悪化する。

(A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂の重量平均分子量 (M_w) は2万~20万の範囲であり、好ましくは3万~10万である。2万未満では、塗膜として脆くなり硬度、耐摩耗性が不足し20万を超えると塗膜形成が不十分となり艶がひけたり濁りといった外観が不良となる。

ここで重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレンを標準としたゲル・パーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によって得られる。

本発明の(a-1) (メタ) アクリル酸は、アクリル酸、および、またはメタアクリル酸である。

本発明の(a-2) (メタ) アクリル酸アミドは、アクリル酸アミド、および、またはメタアクリル酸アミドである。

本発明の(b) (a-1) (a-2) 以外の反応性不飽和結合を含有する化合物は、(メタ) アクリル酸エステルを必須成分としそれ以外に、ステレン、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びそれらのモノエステル化物から選

ばれる化合物を1種類以上含んでも良い。

(A) (メタ) アクリル系の共重合樹脂は、計算されるガラス転移温度 (T_g) 3として (50~150) °Cである限り他のラジカル重合性のモノマーを共重合しても良い。

5 (A) (メタ) アクリル系の共重合樹脂は、(a-1) (メタ) アクリル酸、(a-2) (メタ) アクリル酸アミドと、(b) (a-1) (a-2) 以外の反応性不飽和結合を有する化合物とを開始剤により共重合して製造する事ができる。本発明の前記 (b) に用いられる反応性不飽和結合を有する化合物は特に限定されるものではないが、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、等の (メタ) アクリル酸エステル又は、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロニトリル、等の窒素含有反応性不飽和結合を有する化合物が挙げられ、官能基含有反応性不飽和結合を有する化合物としては、ヒドロキシル基含有反応性不飽和結合を有する化合物の2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリカプロラクトンとヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの付加物 (プラクセルFシリーズ:商品名、ダイセル化学工業社製) ポリエチレングリコールとメタクリル酸との付加物 (ブレンマーPEシリーズ:商品名、日本油脂社製)、ポリプロピレングリコールとメタクリル酸との付加物 (ブレンマーPPシリーズ:商品名、日本油脂社製) 等のヒドロキシ基含有反応性不飽和結合を有する化合物、又、カルボキシル基含有反応性不飽和結合を有する化合物としてはマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びそれらのモノエステル化物、又グリシジル基含有反応性不飽和結合を有する化合物としてはグリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジル (メタ) アクリレート等があり、(メタ) ア

クリル酸エステル単量体以外で、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、等が挙げられ、これらの反応性不飽和結合を有する化合物を1種類以上用いて共重合される。

溶剤と塗液

5 本発明の(A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂を溶解・分散させるために用いる溶剤は、重合体を完全に溶解し、蒸発除去できる限り特に制限はないが塗液として利用するに際しての好ましい粘度、蒸発速度、塗膜の白化の程度を改善するため2種以上の溶剤を混合することができる。

10 有機溶剤は、(c) 水に任意の割合で溶解する溶剤と(c) 以外の溶剤(d)との混合物が好ましい。

(B) 有機溶剤に用いる事ができる溶剤は、(c) 水に任意の割合で溶解する溶剤として例えば、エチレングリコールモノメチル、エチレングリコールモノエチル、エチレングリコールモノnプロピル、エチレングリコールモノイソプロピル、プロピレングリコールモノメチル等のエーテル系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤である。(c) 以外の溶剤(d) として例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等のアルキルベンゼン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、アセト酢酸メチル、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート等の酢酸エステル系溶剤、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤があげられる。

20 本発明の(A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂と(B) 有機溶剤は塗膜形成に際し、さらに塗装機器や塗装方法に準じた塗料固形分と粘度等に調整して塗料化されても良い。(A) と(B) の混合割合は、(A) / (B) = 5 ~ 80 / 95 ~ 20 質量%であり、好ましくは、(A) / (B) = 10 ~ 70 / 90 ~ 30 質量%である。

25 本発明の(A) アクリル系共重合樹脂に用いるラジカル重合開始剤としては以下の様な開始剤を用いることができる。例えば有機過酸化物としては、ベンゾイルペーオキシド、t-ブチルペーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルハイドロペーオキシド、クメンハイドロペーオキシド等が挙げられ、アゾ系と

しては、N, N-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタ酸)等があげられ、また、必要に応じて連鎖移動剤として、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 α -メチルスチレンダイマー等を用いることができる。

5 本発明の塗料用樹脂組成物には、さらに必要に応じて顔料類、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レペリング剤、微粒子等の添加剤をすることができ、得られた塗料組成物は、上塗り、中塗り塗料として使用できるだけでなく、クリヤー塗料、着色塗料としても使用できる。

塗膜作成方法

10 本発明の(A)アクリル系共重合樹脂は、基材等に各方法により塗装され室温から110℃で20秒程度の加熱乾燥により塗膜を形成する事ができる。また基材としては、例えば鉄、アルミ、亜鉛、ステンレス及びこれらに表面処理をされたもの等の金属素材、塩化ビニル、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート及びこれらに表面処理をされたもの等のプラスチック素材等があげられる。また、これらの基材に必要に応じてプライマー、中塗り、上塗り塗料が塗装された基材も使用することができる。

15

本発明の塗料用樹脂の塗装方法は、例えばスプレー、刷毛、ローラー、浸漬、バーコーター等の公知の塗装方法で行うことができる。

塗膜の評価方法

20 前記で希釈調整された各塗料組成物をポリ塩化ビニルのシート状(厚さ1mm×縦100mm×横100mm)の基材にバーコーターにて、乾燥膜厚で2~3μmとなるように塗装し、熱風乾燥機にて雰囲気110℃で20秒程度乾燥し各試験片を作成した。得られた試験片を下記の各項目について観察、及び評価を行った。その結果を表-2に示す。

塗膜状態

(1) 外観 ①透明性；作成された試験片塗膜を目視観察し、下記の方法により評価した。

○：透明

△：若干曇り

×：不透明（白濁）

②ワレ・クラック性；作成された試験片塗膜を顕微鏡観察し、下記の方法により評価した。

○：ワレ・クラックなし

△：わずかなワレ・クラック

×：ワレ・クラックあり

（2）密着性（基盤目付着性）；作成された試験片塗膜を基盤目法（K 5 4 0 0 – 8 – 5）に従い密着試験を行い観察し、下記の方法により評価した。

残ったマス目の数／カット時のマス目の数。

（3）耐溶剤性；作成された試験片塗膜に、各溶剤（アセトン／トルエン）に浸したガーゼを用いラビング 50 回（往復）目視観察し、下記の方法により評価た。

○：痕跡なし

△：若干痕跡あり

×：明らかな痕跡もしくは傷付き

15 塗膜物性

（4）耐摩耗性；作成された試験片塗膜をテーパー摩耗試験法（J I S K 5 6 0 0 – 5 – 9）の摩耗輪法（C S 1 0 F，荷重 5 0 0 g）にて、摩耗試験を行い目視で塗膜が削り取られたり、塗膜が基材から脱落する等の変化が起こるまでの回転数を読み取った。

（5）塗膜 T g 1, T g 2；試験片作成に用いた塗料化品を下記測定機器に応じた条件で乾燥し、測定値を記載した。

①剛体振り子型粘弾性測定装置：(DDV-OPA I I I ; エーアンドティー社製)

②D S C (示差走査型熱量計)：(DSC-60A ; 島津社製)

実施例

以下、本発明を更に具体的に説明するために実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1 搅拌機、温度計、窒素導入管、還流コンデンサーを備えた 5 リッタ 4 ツロフラスコにイソプロピルアルコール 750 g、トルエン 250 g、メチルエチルケトン 500 g を仕込み、窒素バージを行ないながら 80 °C まで昇温した。

次に昇温後ただちにメタアクリル酸 100 g、メタアクリル酸アミド 40 g、メチルメタアクリレート 502 g、イソブチルメタアクリレート 358 g 及び重合開始剤を定量ポンプにて 5 時間かけて連続滴下し、その後 80 °C にて重合開始剤を更に加え 3 時間保ちメタアクリル系共重合樹脂（A）を得た。

5 実施例 2～8、比較例 1～6 実施例 1 と同様に表 1-1, 2 に示す（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アミド、反応性不飽和結合を有する化合物、溶剤組成等を変更して製造した。その結果を表 1-1, 2 に示す。
上記実施例から得られた樹脂溶液に MEK を用いて固形分 20 % に希釈調整した。
希釈調整された各塗料樹脂物をポリ塩化ビニルのシート状（厚さ 1mm × 縦・横 1
10 00 mm）の基材にバーコーターにて、乾燥膜厚で 2～3 μm となるように塗装し、熱風乾燥機にて雰囲気 110 °C で 20 秒程度乾燥し各試験片を作成した。得られた試験片を各項目の塗膜評価を行い結果を表 2-1, 2 に示す。

略号の意味は、以下の通りである（以下同様）。ST；スチレン、MMA；メチルメタアクリレート、EA；エチルアクリレート、BA；ブチルアクリレート、nBMA；nブチルメタクリレート、iBMA；イソブチルメタクリレート、2EHA；2エチルヘキシルアクリレート、MAm；メタアクリルアミド、MAC；メタアクリル酸、AAC；アクリル酸、IPA；イソプロパノール、PM；プロピレングリコールモノメチルエーテル、TOL；トルエン、MEK；メチルエチルケトン

ここで計算に使用した各種反応性不飽和結合を有する化合物の Tg は新高分子文庫・第 7 卷・塗料用合成樹脂入門（北岡協三著、高分子刊行会、京都、1974 年）168～169 項の表 10-2（塗料用アクリル樹脂の主な原料単量体）を用いた。

表1-1：実施例

		使用原料()内 はホモポリマー の場合の計算 値T _g (°C)	実施例-1~8							
			-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
(A) (メタ) アクリル 系共重 合体 樹脂	(a-1)(メタ) アクリル酸	MAc(186)	100	200	250	60	400	200	200	
		AAc(104)								200
	(a-2)(メタ) アクリル酸アミド	MAm(256)	40	60	800	10	10	60	60	150
		ST(104)					120			
	反応性不飽 和結合を有 る化合物	MMA(108)	502	517	400	808	400	517	517	532
		EA(-70)		25			70	25	25	118
		nBA(-56)				122				
		nBMA(20)	358	200				200	200	
		iBMA(65)			27					
		2EHA(-35)								
		TOTAL	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	計算値T _{g3} (°C)		80	100	120	80	120	100	100	100
(B) 溶剤	(c)	IPA	750	1000		1000	1000		1000	
		PM			1000			1000		1000
	(d)	TOL	250							
		MEK	500	500	500	500	500	500	500	500
塗液	TOTAL		1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	固形分(%)		40	40	40	40	40	40	40	40
	分子量(Mw)		41000	66000	82000	43000	43000	58000	58000	58000

表1－2：比較例

		使用原料()内 はホモポリマー の場合の計算 値Tg(°C)	比較例-1~6					
			-1	-2	-3	-4	-5	-6
(A)(メタ) アクリル系 共重合体 樹脂	(a-1)(メタ) アクリル酸	MAc(186)		20	100	510	100	60
		AAc(104)						
	(a-2)(メタ) アクリル酸アミド	MAm(256)		40	0	40	200	10
		ST(104)	200	656				
	反応性不飽 和結合を有 る化合物	MMA(108)	651		800	450	700	808
		EA(-70)	149					
		nBA(-56)		200				122
		nBMA(20)						
		iBMA(65)						
	2EHA(-35)		84	100				
		TOTAL	1000	1000	1000	1000	1000	1000
計算値Tg3(°C)			80	40	108	143	138	80
溶剤(B)	(c)	IPA	750	1000	1000	1000	1000	1000
		PM						
	(d)	TOL	250					
		MEK	500	500	500	500	500	500
		TOTAL	1500	1500	1500	1500	1500	1500
塗液		固形分(%)	40	40	40	40	-	40
		分子量(Mw)	47000	45000	31400	27500	-	15000

表2-1:塗膜評価結果

評価項目	実施例-1~8							
	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
ガラス転移温度 計算値Tg3(°C)	80	100	120	80	120	100	100	100
DSCによるTg2(°C)	130	150	165	120	150	145	145	130
剛体振り子型粘弾性 装置によるTg1(°C)	175	205	210	115	155	195	195	135
外観 透明性	○	○	○	○	○	○	○	○
ワレ・クラック	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性 基盤目密着試験	95/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐溶剤性 アセトン	△	○	○	○	○	○	○	○
トルエン	○	○	○	○	○	○	○	○
耐磨耗性 テーパー磨耗 試験(CS10、500g、回数)	200	300	400	200	300	400	350	400

表2-2:塗膜評価結果

評価項目	比較例-1~6					
	-1	-2	-3	-4	-5	-6
ガラス転移温度 計算値Tg3(°C)	80	40	108	143	138	80
DSCによるTg2(°C)	85	45	110	成膜時	合成時	120
剛体振り子型粘弾性 装置によるTg1(°C)	85	50	105	クラック	濁り	115
外観 透明性	×	△	○	○	測定不可	○
ワレ・クラック	○	○	○	×		△
密着性 基盤目密着試験	60/100	80/100	80/100	-		90/100
耐溶剤性 アセトン	×	×	×	-		△
トルエン	×	×	×	-		△
耐磨耗性 テーパー磨耗 試験(CS10、500g、回数)	10	20	20	-		50

以上、表2-1、2に記載した結果によれば、実施例においては、塗膜外観を始め塗膜状態のワレ・クラックが無く、耐溶剤性及び密着性も良好な塗膜が得られ、耐磨耗性でも優れた性能を示している。一方、比較例においては、塗液の濁りやクラックが発生したり、耐溶剤性、耐磨耗性が非常に悪く、実施例との比較で明確に劣っている。

産業上の利用可能性

車両、自動車部品、家電、機器他等の金属・プラスチック素材の傷つきや摩耗を防ぐために塗膜を被覆させる場合、塗膜の傷つきや摩耗に対する耐久性が要求

5 される用途に好適である。

10

15

20

25

請求の範囲

1. (A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂からなる塗膜であって、剛体振り子型粘弾性測定装置で測定したガラス転移温度 ($T_g 1$) および示差走査型熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度 ($T_g 2$) が 110°C 以上、テーパー摩耗試験法で測定した耐磨耗性が 80 回以上である耐磨耗性塗膜。
5. 刚体振り子型粘弾性測定装置で測定したガラス転移温度 ($T_g 1$) および示差走査型熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度 ($T_g 2$) と、塗膜を構成するモノマー組成から計算されるガラス転移温度 ($T_g 3$) の差が 30°C 以上である上記 1 記載の塗膜。
10. 計算上のガラス転移温度 ($T_g 3$) が $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である (A) (メタ) アクリル系共重合体。
15. (a-1) (メタ) アクリル酸 4 ~ 50 質量%、(a-2) (メタ) アクリル酸アミド 0.5 ~ 17 質量%、(b) (a-1) (a-2) 以外の反応性不飽和結合を含有する化合物 35 ~ 95.5 質量%をラジカル重合し、重量平均分子量 (M_w) が 2 万以上である (A) (メタ) アクリル系共重合体樹脂。
5. 上記 4 記載の樹脂を (B) 有機溶剤に溶解してなる塗液。

である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D133/00, C09D133/26, C08F220/06, C08F220/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D133/00-133/26, C08F220/00-220/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-268731 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 November, 1986 (28.11.86), Claims; page 2, lower left column, line 5 to lower right column, line 5 (Family: none)	1, 3 2
X	JP 10-130338 A (Toray Industries, Inc.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims; example 1 (Family: none)	3, 4, 5
X	JP 63-286471 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 24 November, 1988 (24.11.88), Claims; table 1 (Family: none)	3, 4, 5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2003 (05.09.03)Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09526

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-132973 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 16 June, 1987 (16.06.87), Claims; table 1 (Family: none)	1, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

()
International application No.

PCT/JP03/09526

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical matter common to the inventions claimed in independent claims, viz., claim 1, claim 3 and claim 4 is "a (meth)acrylic copolymer resin". However, this resin per se is well known. Hence, this matter cannot be recognized as being a technical feature making contribution over the prior art.

Therefore, the invention groups of claims 1-2, claim 3 and claims 4-5 cannot be recognized as being linked so as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C09D133/00, C09D133/26, C08F220/06, C08F220/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C09D133/00-133/26, C08F220/00-220/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-268731 A(三菱レイヨン株式会社) 1986.11.28	1, 3
A	特許請求の範囲、第2頁左下欄第5行～同頁右下欄第5行 (ファミリーなし)	2
X	JP 10-130338 A(東レ株式会社) 1998.05.19 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	3, 4, 5
X	JP 63-286471 A(日本合成ゴム株式会社) 1988.11.24 特許請求の範囲、表1 (ファミリーなし)	3, 4, 5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

4V 9155



電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-132973 A(大日本インキ化学株式会社) 1987. 06. 16 特許請求の範囲、第1表 (ファミリーなし)	1, 3

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

独立クレームである、請求の範囲1、請求の範囲3および請求の範囲4に係る発明の共通の技術的事項は、「(メタ)アクリル系共重合体樹脂」であり、この樹脂自体は周知のものであるから、この点を先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。よって、請求の範囲1～2、請求の範囲3、請求の範囲4～5に係る発明群は、单一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。